

11-10-05

10/553421

PCT/JP03/15506

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

23.1.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2003年 4月23日

出願番号

Application Number:

特願2003-118728

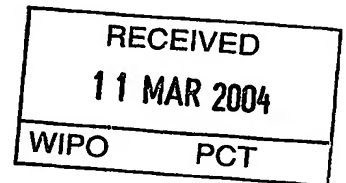
[ST. 10/C]:

[JP2003-118728]

出願人

Applicant(s):

積水化学工業株式会社

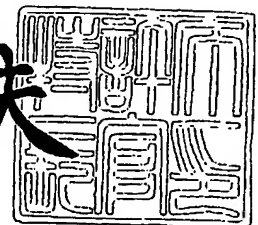


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3014286

【書類名】 特許願

【整理番号】 03P00572

【提出日】 平成15年 4月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 3/12

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社  
内

【氏名】 豊嶋 克典

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社  
内

【氏名】 前中 寛

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社  
内

【氏名】 多田 俊生

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社  
内

【氏名】 西村 洋平

【特許出願人】

【識別番号】 000002174

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代表者】 大久保 尚武

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-249106

【出願日】 平成14年 8月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005083

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル系樹脂微粒子及びポリエステル系樹脂微粒子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 未架橋のポリエステル系樹脂からなることを特徴とするポリエステル系樹脂微粒子。

【請求項 2】 平均粒子径が  $1\ \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 記載のポリエステル系樹脂微粒子。

【請求項 3】 粒子径の CV 値が 5 % 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のポリエステル系樹脂微粒子。

【請求項 4】 真球度が 1.25 以下であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載のポリエステル系樹脂微粒子。

【請求項 5】 界面活性剤及び懸濁安定剤を含有しないことを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載のポリエステル系樹脂微粒子。

【請求項 6】 未架橋のポリエステル系樹脂を原料にしてポリエステル系樹脂微粒子を製造する方法であって、  
未架橋のポリエステル系樹脂と、常温常圧では前記未架橋のポリエステル系樹脂を溶解しない流体との混合物を加熱及び／又は加圧して、前記流体の少なくとも一成分を超臨界状態又は亜臨界状態にする工程 1 と、  
前記流体を降温して解圧する工程 2 とを有する  
ことを特徴とするポリエステル系樹脂微粒子の製造方法。

【請求項 7】 未架橋のポリエステル系樹脂は、リサイクルされたポリエチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項 6 記載のポリエステル系樹脂微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リサイクルされた未架橋の廃ポリエチレンテレフタレート等を原料として製造することができ、優れた熱可塑性や残存する官能基に由来する種々の性

能を有するポリエステル系樹脂微粒子及びポリエステル系樹脂微粒子の製造方法に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

樹脂微粒子は、滑り性付与剤、トナー、塗料用艶消し剤、光拡散用の添加剤、低密度ポリエチレンからなる包装材のブロッキング防止材をはじめ、絶縁フィラー、結晶核剤、クロマトグラフィー用充填剤や免疫診断試薬用担体等の用途に広く利用されている。とりわけ近年では、液晶パネル用のスペーサや導電性微粒子の基材粒子等のIT分野での用途も拡大している。

ポリエステル系樹脂微粒子は、高い強度が得られ、また、安価であることから、種々の用途へ応用されている。もし未架橋のポリエステル系樹脂微粒子が得られれば、優れた熱可塑性や残存する官能基に由来する種々の性能が期待され、飛躍的な用途の拡大が見込める。

#### 【0003】

一方、近年、軽量で高強度かつ透明性が高いことから、飲料用を中心に未架橋のポリエチレンテレフタレートからなるボトルが大量に使用されており、これに伴って大量に回収される廃ポリエチレンテレフタレートの有効利用が重要な課題となってきた。しかし、ペットボトルとして回収されたポリエチレンテレフタレートには様々な色素が混ざっており、また、ペレタイズ等する際に加水分解で劣化してしまうことから、具体的な用途は定まっていない。せいぜい玩具用の中綿程度にしか用途がなく、サーマルリサイクルで焼成されているのが現状である。従って、リサイクルにより回収された未架橋のポリエチレンテレフタレートの用途拡大が急務であった。

#### 【0004】

従来、樹脂微粒子を作製する方法としては、例えば、粉碎機等を用いて物理的に粉碎する方法が用いられていた。この方法によれば、低コストかつ容易に樹脂微粒子を得ることができる。しかしながら、柔軟な未架橋のポリエステル樹脂の場合には、この方法では微粒子化することが困難であった。また、この方法により未架橋ポリエステル樹脂微粒子が得られたとしても、その形状は不定形で真球度

が低く、粒子径も大きく、粒子径分布の狭いものを得るには分級等の作業を必要とするという問題点があった。

#### 【0005】

特許文献1には、液体媒体中で多官能性モノマーを含むモノマー組成物を重合してなるポリエステル樹脂を架橋した後、ボルテックスミキサー等の攪拌手段により激しく攪拌して微粒子状に成形する方法が開示されている。しかしながら、この方法でも未架橋のポリエステル系樹脂微粒子を作製することはできなかった。このように、従来、工業的に得られる未架橋のポリエステル系樹脂からなるポリエステル系樹脂微粒子は存在しなかった。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特願平7-188308号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑み、リサイクルされた未架橋の廃ポリエチレンテレフタレート等を原料として製造することができ、優れた熱可塑性や残存する官能基に由来する種々の性能を有するポリエステル系樹脂微粒子及びポリエステル系樹脂微粒子の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、未架橋のポリエステル系樹脂からなるポリエステル系樹脂微粒子である。

以下に本発明を詳述する。

#### 【0009】

本発明のポリエステル系樹脂微粒子は、未架橋のポリエステル樹脂からなる。未架橋のポリエステル系樹脂からなることにより、本発明のポリエステル系樹脂微粒子には、明確なガラス転移温度や融点が存在し、感温フィラーや結晶性高分子の結晶核剤等に好適に用いることができる。

また、未架橋のポリエステル系樹脂には、COOHやOH等の極性基が大量に残

存していることから、得られる本発明のポリエステル系樹脂微粒子の表面にもこれらの極性基が存在する。これにより、本発明のポリエステル系樹脂微粒子は顔料等との親和性が高く、塗料やインク等のバインダー樹脂としても好適である。更に、これらの極性基は、アミノ基、グリシジル基、イソシアナト基等を有する化合物と容易に反応することから、容易に表面改質を行い種々の性能を付与することもできる。

#### 【0010】

本発明のポリエステル系樹脂微粒子は、界面活性剤及び懸濁安定剤を含有しないことが好ましい。界面活性剤及び懸濁安定剤を含有しないことにより、タンパク質の担体等の生化学的な用途にも好適に用いることができる。

#### 【0011】

上記ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸とジオールとを縮重合させることにより得ることができる。

上記ジカルボン酸としては、例えば、*o*-フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、デカメチレンカルボン酸、これらの無水物及び低級アルキルエステル等が挙げられる。

上記ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール (2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール)、1, 2-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール等の脂肪族ジオール類；2, 2-ビス (4-ヒドロキシシクロヘキシル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシシクロヘキシル) プロパンのアルキレンオキサイド付加物、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジ

オール類等が挙げられる。

#### 【0012】

上記ポリエステル樹脂を製造する際には、更に、ジビニルベンゼン、ジビニルピフェニル、ジビニルナフタレン、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールプロパントトラ（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート及びその異性体、トリアリルイソシアヌレート及びその誘導体等の多官能性単量体を加えてもよい。このような多官能性単量体を加えることにより、本発明のポリエステル系樹脂微粒子を製造した後に、必要に応じて架橋することにより、強度等の物理的性質や熱可塑性等の諸性質を変化させることができる。これらの多官能性単量体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0013】

本発明のポリエステル系樹脂微粒子の平均粒子径の好ましい上限は1  $\mu\text{m}$ である。1  $\mu\text{m}$ を超えると、凝集が起こりやすくなり分散安定性が維持できないことがある。平均粒子径の下限は特に限定されないが、50 nm以上であることが好ましい。50 nm未満であると、取扱い性が悪くなることがある。

#### 【0014】

本発明のポリエステル系樹脂微粒子は、粒子径のCV値が5%以下であることが好ましい。CV値が5%以下にまで粒子径が揃っている場合には、本発明のポリエステル系樹脂微粒子は諸性質が揃ったものになり、IT分野等におけるスペーサ、高感熱フィラー、均質な結晶核剤等の用途に好適に用いることができる。より好ましくは3%以下である。なお、上記粒子径のCV値は、下記式により求められる。

$$\text{粒子径のCV値 (\%)} = (\sigma_D / D_n) \times 100$$

式中、 $\sigma_D$ は粒子径の標準偏差を表し、 $D_n$ は数平均粒子径を表す。

#### 【0015】

本発明のポリエステル系樹脂微粒子は、真球度が1.25以下であることが好ま



しい。真球度が1.25以下であると、例えば、めっきを行って導電性微粒子等にして電極の接続に用いたときに極めて高い接続安定性が得られたり、液晶基板のギャップを作るスペーサとして用いたときに極めて精度の高いギャップが得られたりする等、多くの用途への展開ができる。より好ましくは1.1以下である。

なお、上記真球度とは、幾何学的球に対する狂い（偏差）の度合いを示すパラメータであり、数値が1に近いほど真球に近い。上記真球度は、3次元スキャン等の方法により撮影した画像を、コンピュータ等を用いて画像解析することにより計測することにより測定することができる。また、3次元スキャン等を用いることができないときには、2次元スキャン等の方法により撮影した画像を、コンピュータ等を用いて画像解析することにより計測した真円度をもって代用することもできる。

#### 【0016】

本発明のポリエステル系樹脂微粒子を製造する方法としては、例えば、未架橋のポリエステル系樹脂と、常温常圧では未架橋のポリエステル系樹脂を溶解しない流体との混合物を加熱及び／又は加圧して、流体の少なくとも一成分を超臨界状態又は亜臨界状態にする工程1と、流体を降温して解圧する工程2とを有する方法が好適である。この方法によれば、未架橋のポリエステル系樹脂微粒子を原料とすることができることから、リサイクルされたポリエチレンテレフタレートからポリエステル系樹脂微粒子を製造することができる。また、この方法では、界面活性剤や懸濁安定剤も不要であることから、得られるポリエステル系樹脂微粒子は、界面活性剤や懸濁安定剤を含有しないものとなる。

このような本発明のポリエステル系樹脂微粒子の製造方法もまた、本発明の1つである。

#### 【0017】

超臨界状態又は亜臨界状態にある流体は気体の有する拡散性と液体の有する溶解性とを併せ持つ。従って、常温常圧ではポリエステル系樹脂に対して貧溶媒であっても超臨界状態又は亜臨界状態にすることにより良溶媒となり、ポリエステル系樹脂を溶解、分散することができる。その後、降温、開圧すれば、再び液状流

体は貧溶媒となることから、溶解していたポリエステル系樹脂が析出する。超臨界状態又は亜臨界状態にある流体中ではポリエステル系樹脂は極めて高い分散状態にあったことから、析出してくるポリエステル系樹脂は極めて小さく、また、その表面張力によってほぼ完全な球形になるものと考えられる。

#### 【0018】

なお、本明細書において、超臨界流体とは、臨界圧力（以下、 $P_c$ ともいう）以上、かつ臨界温度（以下、 $T_c$ ともいう）以上の条件の流体を意味する。また、亜臨界流体とは、超臨界状態以外の状態であって、反応時の圧力、温度をそれぞれ  $P$ 、 $T$  としたときに、 $0.5 < P/P_c < 1.0$  かつ  $0.5 < T/T_c$ 、又は、 $0.5 < P/P_c$  かつ  $0.5 < T/T_c < 1.0$  の条件の流体を意味する。上記亜臨界流体の好ましい圧力、温度の範囲は、 $0.6 < P/P_c < 1.0$  かつ  $0.6 < T/T_c$ 、又は、 $0.6 < P/P_c$  かつ  $0.6 < T/T_c < 1.0$  である。ただし、流体が水である場合には、亜臨界流体となる温度、圧力の範囲は、 $0.5 < P/P_c < 1.0$  かつ  $0.5 < T/T_c$ 、又は、 $0.5 < P/P_c$  かつ  $0.5 < T/T_c < 1.0$  である。なお、ここで温度は摂氏を表すが、 $T_c$  又は  $T$  のいずれかが摂氏ではマイナスである場合には、上記亜臨界状態を表す式はこの限りではない。

#### 【0019】

上記流体としては、常温常圧では未架橋のポリエステル系樹脂を溶解しないものであれば特に限定されないが、水やアルコール等の有機媒体等の常温常圧で液体であるものであってもよいし、二酸化炭素、窒素、酸素、ヘリウム、アルゴン、空気等の常温常圧で気体であるものであってもよいし、また、これらの混合流体であってもよい。ただし、常温常圧では液体であるものを少なくとも1種含有することが好ましい。上記流体が常温常圧で気体であるもののみからなる場合には、流体中に樹脂を溶解させるために極めて高い圧力や温度を要する場合がある。なお、上記流体として混合流体を用いる場合には、混合流体を構成する流体の少なくとも1成分が超臨界状態又は亜臨界状態になればよい。

#### 【0020】

上記常温常圧で液体である流体としては水及び／又はアルコールが好ましい。水

は使いやすい媒体であるうえ、安価であるので経済的であり、環境に与える影響の点でも好ましい。また、メタノール等のアルコールも、同様の理由により好ましい。更に、2級アルコールであるイソプロパノールを用いれば、加水分解を抑制することができる。

また、常温常圧で上記アクリル樹脂を溶解しない限りにおいて、ヘキサン、ヘプタン、イソブタン、イソペンタン、ネオペンタン、シクロヘキサン、ブテン等の飽和、不飽和、直鎖、分岐、環状飽和炭化水素；トルエン、ベンゼン、スチレン、キシレン等の芳香族炭化水素系有機溶剤；アセトン、イソブチルメチルケトン、イソプロピルメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶剤；イソ吉草酸、酢酸等のカルボン酸系化合物；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系有機溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系有機溶剤；ヘキサメチレンジアミン等のアミン系有機溶剤；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル等のアクリル系有機溶剤；ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等も用いることができる。これらの有機溶媒は、ハロゲン化等によりその一部又は全部が変性されていても構わない。

#### 【0021】

上記流体と混合するポリエステル系樹脂の形状としては、比表面積（単位体積あたりの表面積）を大きくした方が好ましい。比表面積を大きくすることで流体と樹脂との接触を高効率で行うことができ処理時間を短縮できる。処理時間を短縮することで、エネルギー効率を高め、かつ、樹脂の分解や劣化を抑制することができる。比表面積を大きくする方法としては特に限定されず、例えば、直径1～5mm程度の粉体状の樹脂を用いる方法や、予め1mm以下のフィルムに成形された樹脂を用いる方法等が挙げられる。また、回収したポリエチレンテレフタレートボトルを粉砕したものも好適に用いることができる。

#### 【0022】

本発明のポリエステル系樹脂微粒子の製造方法では、未架橋のポリエステル系樹脂と流体との混合物を加熱及び／又は加圧して流体を超臨界状態又は亜臨界流体にする。上記流体が混合流体である場合には、少なくとも一成分が超臨界状態又

は亜臨界流体になればよい。例えば、水は約 374℃以上の温度かつ約 22 MPa 以上の圧力により、メタノールは約 240℃以上の温度かつ約 8 MPa 以上の圧力により超臨界状態になることが知られている。

なお、上記混合物を耐圧容器に密封すれば、加熱することにより容易に超臨界状態又は亜臨界状態を達成することができる。上記耐熱容器としては特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、オートクレーブ等を用いることができる。

#### 【0023】

超臨界状態又は亜臨界状態は極めて活性の高い環境であり、化学反応が非常に促進されることから、長時間ポリエステル系樹脂を高温高压下に置くと加水分解や脱炭酸等の分解反応が起こったりすることがある。従って、超臨界状態又は亜臨界状態に置く時間はポリエステル系樹脂が反応しない程度の短い時間内とすることが好ましい。

#### 【0024】

また、超臨界状態又は亜臨界状態において上記ポリエステル系樹脂と流体との混合物を攪拌することが好ましい。攪拌し剪断力を与えることで系内を素早く均質に保つことができることから、粒子径の分布を狭くすることができる。本発明において攪拌は必須条件ではないが、超臨界状態又は亜臨界状態において均質化するまでの時間を短縮できることから、高温高压によるポリエステル系樹脂の分解を抑制することができる。

上記攪拌の方法としては特に限定されず、従来公知の方法を用いることができ、例えば、オートクレーブ用の攪拌モーターを用いる方法や、予め超臨界状態又は亜臨界状態においても安定な硬質球（例えば、鋼鉄製ボール等）を少なくとも 1 つ耐圧容器中に入れておき超臨界状態又は亜臨界状態で耐圧容器を振とうさせる方法等が挙げられる。

#### 【0025】

所定の時間超臨界状態又は亜臨界状態を保った後には、上記液状流体を速やかに降温して開圧することが好ましい。上述のように超臨界状態又は亜臨界状態中に樹脂を長時間おくと、ポリエステル系樹脂が反応してしまうことがある。所定の

時間が経過した後は密封状態のまま急冷して常温常圧に戻すことにより、樹脂の反応を防止することができる。急冷する方法としては特に限定されず、例えば、上記耐圧容器を空冷又は水冷する方法等が挙げられる。

以上の工程により、ポリエステル系樹脂微粒子の懸濁液が得られる。得られた懸濁液中のポリエステル系樹脂微粒子は、ほぼ完全な球状であり、また、粒子径分布も極めて狭いものである。この懸濁液を乾燥すれば、本発明のポリエステル系樹脂微粒子が得られる。

#### 【0026】

本発明のポリエステル系樹脂微粒子は、未架橋のポリエステル系樹脂からなることから、優れた熱可塑性や残存する官能基に由来する種々の性能を有する。また、粒子径が小さくしかも極めて揃っていることから、種々の用途への応用が期待できる。また、多官能性重合性単量体を含む場合には、必要に応じて、強度等の力学的性能や熱可塑性等を変化させることができる。

本発明のポリエステル系樹脂微粒子は、シード重合の種粒子、塗料、滑り性付与剤、トナー、光拡散用の添加剤、絶縁フィラー、結晶核剤、クロマトグラフィー用充填剤や免疫診断試薬用担体等の様々な用途に用いることができる。

更に、本発明のポリエステル系樹脂微粒子の製造方法によれば、未架橋のポリエステル系樹脂を原料とすることができることから、リサイクルにより回収されたポリエチレンテレフタレートボトルを有効利用することができる。

#### 【0027】

##### 【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0028】

##### (実施例1)

内容積10mLの耐圧容器に、回収した廃ポリエチレンテレフタレートボトル0.2gと、流体として10%メタノール水溶液4gとを入れ密封した。耐厚容器中には予めSUS製のボールを1個入れておいた。耐圧容器を振動させて、ポリエステル系樹脂と液状流体とを混合した後、オイルバス中で400℃に加熱した

。このときの圧力は約 30 MPa であった。この状態で耐圧容器を振動させ、5 分後に急冷して常温常圧に戻した。

これにより、流体中に未架橋のポリエステル系樹脂微粒子が懸濁した樹脂微粒子懸濁液が得られた。この懸濁液を、充分洗浄した後、最終的に真空乾燥を行い、ポリエステル系樹脂微粒子を得た。

#### 【0029】

得られたポリエステル系樹脂微粒子について、ELS800（大塚電子社製）を用いて、動的光散乱モードにより粒子径及び粒子径分布を測定したところ、平均粒径は約 500 nm、粒子径の CV 値は 2% であった。

#### 【0030】

また、樹脂微粒子懸濁液を、走査型電子顕微鏡（日立社製「S-3500N」）の試料台上へ滴下した後、減圧乾燥した。乾燥後、樹脂微粒子の表面に蒸着器で金を蒸着した後、電子顕微鏡写真を撮影した。得られた電子顕微鏡写真を Image pro. (media cybernetic 社製) を用いて画像解析し、樹脂微粒子の真円度を求めたところ、1.05 であった。

#### 【0031】

更に、JIS K 7121 に準拠した方法により、示差走査熱量計（セイコー電子工業社製、「DSC-6200R」）を用いて、昇温速度 10℃/分の条件にて測定を行ったところ、74℃に明確なガラス転移点が、255℃に融点が認められた。

#### 【0032】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、リサイクルされた未架橋の廃ポリエチレンテレフタレート等を原料として製造することができ、優れた熱可塑性や残存する官能基に由来する種々の性能を有するポリエステル系樹脂微粒子及びポリエステル系樹脂微粒子の製造方法を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リサイクルされた未架橋の廃ポリエチレンテレフタレート等を原料として製造することができ、優れた熱可塑性や残存する官能基に由来する種々の性能を有するポリエステル系樹脂微粒子及びポリエステル系樹脂微粒子の製造方法を提供する。

【解決手段】 未架橋のポリエステル系樹脂からなるポリエステル系樹脂微粒子。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 1 8 7 2 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 7 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

氏 名

積水化学工業株式会社